

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

542269

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 août 2004 (12.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/067683 A1

(51) Classification Internationale des brevets⁷ :
C10G 45/08, B01J 31/02, 31/34

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000071

(22) Date de dépôt international :
15 janvier 2004 (15.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/00439 16 janvier 2003 (16.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TO-
TALFINAELF FRANCE [FR/FR]; 24, Cours Michelet,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHOL-
LEY, Thierry [FR/BE]; Rue du Coq 146, B-1180
Bruxelles (BE). DATH, Jean-Pierre [BE/BE]; Rue d'Ath
53, B-7970 Beloeil Hainaut (BE).

(74) Mandataire : JOLLY, Jean-Pierre; Cabinet Jolly, 54, rue
de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDROREFINING CATALYST, PRODUCTION AND USE THEREOF IN A HYDROCARBON REFINING
METHOD

(54) Titre : CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS UN
PROCEDE DE PURIFICATION D'HYDROCARBURES

(57) Abstract: The invention relates to a modified hydrorefining catalyst, comprising a refractory oxide support, at least one metal of the group VIII and at least one metal of the group VI, both in an oxidised form, characterised in comprising at least one sulphone or sulphoxide compound derived from a benzothiophene compound. The invention further relates to a method for production of the above and to a method for the purification of hydrocarbons.

(57) Abrégé : L'invention concerne un catalyseur d'hydrotraitement modifié comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique. Son procédé de préparation et un procédé de purification des hydrocarbures sont également décrits.

WO 2004/067683 A1

15 JUL 2005

10/542269

CI/BR2004/0000719

CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT, SON PROCEDE DE PREPARATION ET
SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE PURIFICATION
D'HYDROCARBURES.

5 La présente invention concerne un catalyseur
d'hydrotraitement, son mode de préparation et l'utilisation
de ce catalyseur dans un procédé de purification
d'hydrocarbures notamment ceux issus de coupes pétrolières
de point d'ébullition compris de préférence entre 40 et
560°C.

10 Actuellement, la demande en composés hydrocarbonés
désulfurés, déazotés et déaromatisés s'accroît et de
nombreuses études sont menées en vue de développer des
catalyseurs de plus en plus efficaces vis-à-vis de la
purification des hydrocarbures. Cependant, ces nouveaux
15 catalyseurs, qui visent l'obtention de teneurs en soufre
inférieures à 10 ppm, sont beaucoup plus coûteux et ne sont
accessibles qu'auprès d'un nombre limité de producteurs. En
outre, dès leur première régénération, ces catalyseurs
présentent une activité bien inférieure à leur activité
20 initiale à l'état neuf dans les mêmes conditions
opératoires. Seul, un traitement supplémentaire de
réjuvenation spécifique permet parfois de retrouver cette
activité initiale, permettant d'atteindre des teneurs en
soufre inférieurs à 10 ppm.

25 Aujourd'hui, de nombreux catalyseurs dits
"classiques", à base de supports d'oxydes réfractaires et
contenant des couples métalliques Co/Mo ou Ni/Mo oxydés,
sont encore largement utilisés en raffinerie, à l'état neuf
ou régénérés, soit en hydrotraitement, soit en
30 hydrocraquage. S'il s'avère impossible d'augmenter
notablement leur activité dans des traitements de
désulfuration et/ou de déazotation, ces catalyseurs devront
à terme être récupérés, stockés ou détruits, lorsque les
spécifications sur les teneurs en soufre dans les
35 carburants deviendront si restrictives qu'il ne sera plus
possible de les utiliser. Ce stockage ou cette élimination
des solides risque en outre d'être soumis à des contraintes

environnementales et de sécurité et d'engendrer alors des surcoûts importants pour les raffineurs.

La Demanderesse a donc envisagé de rendre plus efficaces les catalyseurs dits classiques à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII, en les modifiant par des moyens nouveaux, pour leur conférer des activités en désulfuration et en déazotation au moins équivalentes à celles des meilleurs catalyseurs du marché, et surtout supérieure à ces catalyseurs régénérés.

Tous les catalyseurs d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage sont nécessairement sulfurés avant d'être utilisés. Cette sulfuration peut être faite soit in situ, dans le réacteur d'hydrotraitement, soit ex situ, au moyen d'hydrogène sulfuré, de mercaptans, de sulfures, de polysulfures et/ou de soufre natif, ces composés étant introduits seuls, en mélange avec un solvant ou en même temps que la charge. Certains de ces catalyseurs sont modifiés avant sulfuration, cette modification consistant à traiter ces catalyseurs par des composés chélatants ou sulfurants. Il est ainsi connu de modifier ces catalyseurs au moyen d'acides de type thioglycolique ou encore de thioalcools, de composés thioacétoniques et de thiodiazoles ou de thiocyanates tels que proposés notamment par des brevets Sumitomo (EP 289211, EP 300629, EP 338788, EP 357295, EP 456592, EP 478365 et EP 506206). D'autres catalyseurs ont été modifiés par traitement au moyen de composés organiques alcool-acides (EP 482817), de mono-, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés (EP 601722, US 3954673, US 4012340, WO 01/76741), de composés de types urée, polyamines, EDTA, hydrazine et autres composés azotés (EP 181035, EP 335754, EP 1043069, WO 01/76741, US 3954673 et US 4012340).

Pour modifier et sulfurer les catalyseurs à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII, le brevet EP 628 347 de EURECAT propose de présulfurer ces catalyseurs classiques par un mélange contenant un premier composé soufré de point de décomposition T_1 inférieur à

220°C et un deuxième composé soufré de point de décomposition T_2 supérieur à 220°C. Le premier composé soufré renferme une structure C-S ou S-S, et le deuxième composé soufré renferme au moins une structure S=O et est
5 choisi parmi les composés de type sulfone ou sulfoxyde, par exemple des alkyl-, des aryl-, des alkylaryl- ou arylalkyl-sulfones.

Toutes ces modifications visent à améliorer l'efficacité de ces catalyseurs en hydrotraitement, plus
10 particulièrement en désulfuration, mais nécessitent l'utilisation de produits chimiques dont l'industrie du raffinage n'est pas toujours maîtresse. En outre, ces modifications ne permettent pas toujours d'atteindre les teneurs en soufre requises par les spécifications attendues
15 en Europe à l'horizon 2005, dans les distillats moyens issus de la distillation directe ou de coupes raffinées, utilisés comme composants des carburants Diesel.

Dans certains pays comme la Suède, les Etats-Unis, notamment en Californie, et autres, la teneur en soufre
20 total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids et cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'OCDE. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre total devrait être atteint en 2005, mais on évoque déjà une teneur de 0,001% à l'échéance 2010.

U.S. 3 945 914 A décrit un procédé de désulfuration d'hydrocarbures, par oxydation d'au moins une partie des hydrocarbures soufrés en présence de composés oxydants (peracides, hydroperoxydes et peroxydes), dans une première
25 étape, puis, dans une deuxième étape, conversion des hydrocarbures soufrés oxydés en sulfures métalliques, après
30 mise en contact de ces composés avec un métal à une température supérieure à 260°C.

Le métal essentiel est le molybdène sous forme solubilisée ou supporté sur un oxyde réfractaire du type
35 alumine, éventuellement associé à un autre métal.

Dans ce procédé en deux étapes, les sulfones et sulfoxydes des dérivés benzothiophéniques, y compris les

Sulfones et sulfoxydes des autres composés soufrés majoritaires dans les hydrocarbures, ne peuvent être absorbés par un catalyseur solide, car, à ces températures, ils régissent avec le métal pour former des sulfures métalliques, cette réaction favorisant la désulfuration des hydrocarbures. En outre, selon ce brevet, le support n'est pas critique, car il n'intervient pas dans la réaction de sulfuration du métal (colonne 4, lignes 25 à 29) et il n'y a pas de sulfuration nécessaire du catalyseur.

La Demanderesse a conçu un nouveau type de catalyseur d'hydrotraitement à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII, permettant d'atteindre une teneur en soufre préfixée avec un gain de température de réaction d'au moins 5 à 25°C par rapport à un catalyseur classique non modifié, toutes autres conditions opératoires de procédé, pression, quantité d'hydrogène et vitesse spatiale horaire (VvH) étant identiques. Un tel gain sur la température de réaction permet d'envisager l'obtention de teneurs en soufre bien inférieures à 50 ppm et même inférieures à 10 ppm, en jouant sur ces mêmes conditions opératoires.

La présente invention a donc pour premier objet un catalyseur d'hydrotraitement comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique.

Dans la suite de la présente description, on appellera catalyseur métallique tout catalyseur comprenant un support d'oxydes réfractaires et au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII sous forme oxydée.

Par hydrotraitement, on entend tout procédé mettant en jeu l'hydrogène en vue de diminuer les teneurs en soufre des hydrocarbures traités, quelle que soit la coupe raffinée dont ils proviennent ; on entend particulièrement

les procédés comprenant un hydrotraitement (désulfuration, déazotation et déaromatisation) ou un hydrocraquage.

Le composé caractéristique du catalyseur conforme à l'invention est choisi parmi les sulfones et sulfoxydes de benzothiophènes, de dibenzothiophènes et plus généralement polyarylthiophènes, substitués ou non par des chaînes hydrocarbonées alkyle ou allyle, comprenant éventuellement des cycles aliphatiques et/ou aromatiques, et il peut être utilisé seul ou en mélange. De préférence, ce composé est un composé sulfoné et/ou sulfoxydé commercial ou un produit résultant de l'oxydation des composés benzothiophéniques contenus dans les coupes hydrocarbonées obtenues par raffinage des pétroles bruts.

Dans un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'un au moins des composés sulfonés et/ou sulfoxydés résulte de l'oxydation d'une coupe hydrocarbonée, désulfurée ou non, par un composé oxydant choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, éventuellement en présence d'un catalyseur. Le peroxyde d'hydrogène et le terbutylhydroperoxyde sont parmi les oxydants préférés.

Ainsi, le catalyseur d'hydrotraitement selon l'invention, en présentant des caractéristiques d'activité et de sélectivité comparables, sinon meilleures, que celle des catalyseurs du commerce peut être avantageusement préparé en raffinerie puis être immédiatement utilisable dans cette même raffinerie. Il présente en outre l'avantage de pouvoir être préparé à partir de catalyseurs régénérés déjà disponibles sur place et dont le coût est bien inférieur aux catalyseurs d'hydrotraitement les plus efficaces du marché en matière d'hydrotraitement.

Pour être efficace en hydrotraitement, le catalyseur comprendra au moins 0,01% en poids d'au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé et, de préférence, de 0,01% à 10% en poids.

Un autre objet de l'invention est le procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitement. Il comprend

nécessairement une étape de formation et/ou de dépôt de composés sulfonés et/ou sulfoxydés en surface d'un catalyseur métallique. Le dépôt de ces composés peut se faire par imprégnation, greffage ou formation à la surface du catalyseur.

Plus particulièrement, le procédé consiste à introduire dans un réacteur contenant le catalyseur métallique, un fluide organique contenant au moins un composé benzothiophénique et un composé oxydant du groupe constitué par les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, à partir de la température ambiante et à pression atmosphérique, puis à récupérer le catalyseur supportant les composés sulfoxydés et /ou sulfonés formés.

Le fluide organique utilisé est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphténiques et les solvants des composés benzothiophéniques comme le benzène, le toluène et/ou le xylène, et des coupes hydrocarbonées résultant du raffinage de pétroles bruts. Dans un mode préféré, le fluide organique est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum variant de 40 à 560°C.

Dans son mode de réalisation préféré, le procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitement selon l'invention consiste à pratiquer une désulfuration oxydante d'une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition mini et maxi variant de 40 à 560°C, en présence du catalyseur métallique. De préférence, ce catalyseur métallique comprend un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

Ce catalyseur métallique peut être un catalyseur fraîchement préparé ou commercial, et il sera utilisé neuf ou après régénération, c'est-à-dire essentiellement après

combustion du coke déposé sur ce catalyseur pendant une opération d'hydrotraitement, dans le cadre de la présente invention.

5 Ce procédé de préparation selon l'invention peut être mis en oeuvre soit ex situ, avant chargement dans le réacteur d'hydrotraitement, soit in situ, dans le réacteur qui sera utilisé ultérieurement comme réacteur d'hydrotraitement.

10 Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de l'invention, si ce procédé de préparation était appliqué à tout autre support catalytique en vue d'augmenter son activité en hydrotraitement.

15 Un troisième objet de l'invention est l'utilisation de ce catalyseur dans un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures, après sulfuration in situ ou ex situ de ce catalyseur au moyen d'au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures et autres composés sulfurants, ce composé étant introduit sous forme gazeuse, sous forme
20 liquide après dilution du solide ou du liquide dans un solvant ou directement sous forme liquide, éventuellement même comme additif de la charge à hydrotraiter. Cette sulfuration peut également être réalisée par la seule charge à hydrotraiter.

25 Un quatrième objet de l'invention est un procédé de purification, jusqu'à moins de 10 ppm de soufre, d'une charge hydrocarbonée soufrée, azotée et/ou aromatique, ce procédé comprenant une première étape d'hydrotraitement du distillat en présence du catalyseur métallique modifié de
30 l'invention, après sulfuration de celui-ci, et une deuxième étape de désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée.

Dans un mode préféré de ce procédé de purification, la désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée est effectuée en présence d'un catalyseur métallique et d'un
35 oxydant choisi parmi les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux. De préférence, l'oxydant est le peroxyde

d'hydrogène ou le terbutylhydroperoxyde. Le catalyseur métallique comprendra avantageusement un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, combinaison choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

Dans un mode privilégié de mise en œuvre l'invention, notamment lorsque les opérations d'hydrotraitement et de désulfuration oxydante sont opérées dans la même raffinerie, le catalyseur métallique usé, mais modifié selon l'invention, obtenu en fin de cycle de désulfuration oxydante, est utilisé comme catalyseur d'hydrotraitement après sulfuration ex situ ou in situ dans le réacteur d'hydrotraitement. La fin du cycle de désulfuration oxydante peut correspondre avantageusement au moment où la teneur en soufre total de l'effluent remonte au-dessus de 10 ppm.

Compte tenu de ce qui précède, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans un même réacteur ou dans au moins deux réacteurs distincts, par exemple disposés en série.

Dans la configuration utilisant deux réacteurs distincts, ceux-ci peuvent fonctionner alternativement en hydrotraitement et en désulfuration oxydante, chaque réacteur effectuant un traitement différent au cours d'un même cycle de purification. L'avantage de cette forme de mise en oeuvre est que seul le catalyseur utilisé en hydrotraitement doit être déchargé et régénéré avant d'être réutilisé en désulfuration oxydante. De plus, le catalyseur issu de la désulfuration oxydante présente une activité bien meilleure que s'il avait été utilisé directement en hydrotraitement.

Une autre configuration prévoit que l'un des deux réacteurs fonctionne toujours en hydrotraitement et l'autre toujours en désulfuration oxydante : le catalyseur en fin de cycle de désulfuration oxydante est alors déchargé puis

rechargé dans le réacteur d'hydrotraitement et enfin sulfuré selon les méthodes classiques. Par ailleurs, un catalyseur métallique classique d'hydrotraitement et non modifié est chargé dans le réacteur de désulfuration oxydante. Comme dans la précédente configuration, le catalyseur d'hydrotraitement doit toujours être régénéré.

Le procédé de purification est particulièrement adapté à une charge hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum allant de 40 à 560°C, cette charge pouvant provenir notamment d'une distillation atmosphérique, d'une distillation sous vide, d'un craquage catalytique FCC, d'un hydrocraquage, d'un cokage ou d'une viscoréduction.

Les exemples qui suivent visent à illustrer l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

EXEMPLE I

Dans le présent exemple, on décrit la préparation de cinq catalyseurs sulfurés qui seront utilisés ultérieurement en désulfuration, déazotation et déaromatisation. Tous ces catalyseurs sont préparés à partir d'un catalyseur commercial A, constitué d'une combinaison à 3% de cobalt et à 10% de molybdène sur un support d'alumine, disponible sur le marché et utilisé communément par les raffineurs dans leurs unités d'hydrodésulfuration.

Les traitements de modification et/ou de sulfuration appliqués à ce catalyseur sont résumés dans le Tableau I ci-après.

TABLEAU I

| Catalyseur | Traitement | Modification | Sulfuration |
|------------|------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| A | Aucun | Aucune | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| B | Ex situ | GO ₁ seul | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| C | In situ | GO ₁ seul | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| D | Ex situ | GO ₁ + 6,3% en poids TBHP | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| E | In situ | GO ₁ + 6,3% en poids TBHP | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| F | Ex situ | dBTS | GO ₁ + 2% en poids DMDS |
| G | In situ | GO ₂ + 6,3% en poids TBHP | GO ₁ + 2% en poids DMDS |

5 *TBHP= solution 5M de terbutylhydroperoxyde dans du décane.

*dBTS= sulfone de dibenzothiophène à 5% dans de l'éthanol.

*DMDS= diméthyldisulfure

* GO₁ :gazole à 1% de soufre et

10 *GO₂ : gazole à 50 ppm de soufre.

La modification ex situ au moyen de gazole contenant du TBHP est effectuée comme suit.

On ajoute à 600 g de gazole (GO₁) de distillation directe à 1 % en poids de soufre (environ 700 ml) placé dans un ballon, 38 g de la solution de TBHP. Puis on ajoute à ce mélange 100 g du catalyseur A. On agite modérément l'ensemble pendant 3 heures à 70°C. Le catalyseur modifié est ensuite récupéré par filtration, puis lavé à trois reprises avec 200 ml de toluène à température ambiante, et enfin avec 3 fois 200 ml de pentane à température ambiante. Le catalyseur ainsi récupéré, est séché 3 heures à 80°C sous air, en étuve ventilée.

La modification in situ consiste à introduire dans le réacteur d'un pilote de type CATATEST, 100 ml du catalyseur A. On fait circuler sur ce catalyseur un gazole (GO_1 ou GO_2), dans lequel a été ajoutée la solution de TBHP, à une
5 vitesse spatiale horaire (VVH) de 1 h^{-1} , sous pression atmosphérique, à une température de 70°C . Après 7 heures (GO_1) ou 70 heures (GO_2), l'injection de gazole additivé est stoppée. On fait circuler en mode à flux descendant un léger courant d'azote, dans le but d'éliminer l'excédent de
10 gazole contenu dans le réacteur.

La modification ex situ au moyen de sulfone de dibenzothiophène (dBTS) est identique à la modification au moyen de gazole et de TBHP, si ce n'est qu'on remplace le mélange gazole/TBHP par la sulfone commerciale en solution
15 dans l'éthanol.

Les catalyseurs B et C ont été obtenus en mouillant le catalyseur A avec du gazole de distillation directe, seul, à 1% en poids de soufre en opérant comme décrit précédemment pour les modifications ex situ et in situ. Ils
20 constituent des catalyseurs de comparaisons avec les quatre autres catalyseurs, D, E, F et G, conformes à l'invention.

Les catalyseurs ont tous été sulfurés avec un gazole additivé de 2 % en poids de DMDS, selon la procédure recommandée par le fabricant du catalyseur A.

EXEMPLE II

Le présent exemple est destiné à montrer que les catalyseurs de l'invention ont une activité en hydrodésulfuration et déazotation bien supérieure à celle
30 obtenue avec le catalyseur A commercial non modifié.

Les catalyseurs A, B, C, D, E, F et G de l'Exemple 1 sont soumis dans un réacteur tubulaire d'un pilote d'hydrotraitement, fonctionnant en flux descendant, à une première étape de stabilisation par hydrotraitement d'un
35 gazole de distillation directe. Ensuite, on hydrotraite une charge hydrocarbonée contenant 75% en volume de gazole de distillation directe et 25% en volume d'une coupe

hydrocarbonée 220-350°C, issue de craquage catalytique, usuellement appelée LCO (Light Cycle Oil). Les caractéristiques du mélange sont données dans le Tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

| Type de charge | Mélange 25% LCO-75% GO | GO ₁ | GO ₂ |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| Soufre (ppm) | 14447 | 10117 | 49 |
| Densité à 15°C (g/ml) | 0,8684 | 0,8579 | 0,8501 |
| Mono-aromatiques (% en poids) | 18,7 | 14,8 | 28 |
| Di-aromatiques (% en poids) | 14,8 | 13 | 5 |
| Tri-aromatiques (% en poids) | 2,8 | 1,6 | 1 |
| Total aromatiques (% en poids) | 36,3 | 29,4 | 34 |
| Azote (ppm) | 228 | 158 | 29,7 |
| ASTM D86 (°C) | | | |
| Point initial | 203 | 244 | 201 |
| 5 vol% | 230 | 264 | 229 |
| 10 vol% | 244 | 273 | 241 |
| 20 vol% | 257 | 280 | 255 |
| 30 vol% | 268 | 286 | 266 |
| 40 vol% | 278 | 293 | 276 |
| 50 vol% | 289 | 299 | 287 |
| 60 vol% | 301 | 306 | 298 |
| 70 vol% | 314 | 314 | 311 |
| 80 vol% | 329 | 324 | 326 |
| 90 vol% | 347 | 339 | 347 |
| 95 vol% | 359 | 350 | 363 |
| Point final | 363 | 352 | 365 |

5 Les conditions opératoires sont données dans le Tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| Pression | 27.10^5 Pa |
| VVH | 1 h^{-1} |
| Rapport H_2 /mélange huile | 130 Nl/l |

Pour comparer les activités en désulfuration et en déazotation, on ajuste la température de réaction de manière à atteindre soit 98% de désulfuration, soit 50% de déazotation de la charge hydrotraitée. Plus cette température pour un catalyseur donné est basse par rapport à la température correspondante pour le catalyseur de référence A, plus ce catalyseur est actif en désulfuration ou en déazotation.

Pour le catalyseur de référence A, les températures référencées T_{HDS} et T_{HDN} respectivement pour l'hydrodésulfuration et la déazotation correspondent aux températures requises pour atteindre 98% de désulfuration et 50% de déazotation

Les résultats des tests sont donnés dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

| A | B | C | D | E | F | G |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| T_{HDS} | $T_{\text{HDS}}-1^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDS}}-2^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDS}}-19^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDS}}-18^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDS}}-15^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDS}}-19^\circ\text{C}$ |
| T_{HDN} | $T_{\text{HDN}}-2^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDN}}-3^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDN}}-28^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDN}}-26^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDN}}-20^\circ\text{C}$ | $T_{\text{HDN}}-27^\circ\text{C}$ |

Les catalyseurs D, E, F et G (conformes à l'invention) présentent une activité en HDS et en HDN très supérieure à celle du catalyseur de référence A, alors que les catalyseurs B et C présentent une activité équivalente à celle du catalyseur A.

EXEMPLE III

Le présent exemple compare les activités d'un catalyseur neuf d'hydrotraitement modifié selon l'invention et de ce même catalyseur régénéré après un cycle d'hydrotraitement, puis modifié selon l'invention.

Après un premier cycle d'hydrotraitement, le catalyseur G de l'Exemple II est régénéré par combustion du coke sous atmosphère oxydante à 450°C, pendant au moins 5 heures. Le catalyseur régénéré est modifié comme décrit dans l'Exemple II pour le catalyseur G, et on obtient un catalyseur G', qui est ensuite sulfuré comme décrit dans l'Exemple II. Un nouveau cycle d'hydrotraitement identiques au cycle appliqué au catalyseur G, est alors mis en oeuvre.

Dans le Tableau V, les températures requises d'hydrotraitement avec G et G' sont comparées par rapport au catalyseur de référence A.

TABLEAU V

| A | G | G' |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
| T_{HDS} | $T_{HDS}-19^{\circ}\text{C}$ | $T_{HDS}-18^{\circ}\text{C}$ |
| T_{HDN} | $T_{HDN}-27^{\circ}\text{C}$ | $T_{HDN}-25^{\circ}\text{C}$ |

D'après ce Tableau, on constate qu'après régénération et nouvelle modification selon l'invention, le catalyseur commercial régénéré retrouve quasiment les mêmes performances que le catalyseur neuf modifié.

REVENDICATIONS

1 - Catalyseur d'hydrotraitement modifié comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit composé est choisi parmi les sulfones et sulfoxydes de benzothiophènes, de dibenzothiophènes et plus généralement de polyarylthiophènes, substitués ou non par des chaînes hydrocarbonées alkyle ou allyle comprenant éventuellement des cycles aliphatiques et/ou aromatiques, ce composé étant utilisé seul ou en mélange avec d'autres composés du même groupe.

3 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le dit composé est un composé sulfoné et/ou sulfoxydé commercial ou provenant de l'oxydation des composés benzothiophéniques contenus dans les coupes hydrocarbonées obtenues par raffinage des pétroles bruts.

4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'un au moins des composés sulfonés et/ou sulfoxydés résulte de l'oxydation d'une coupe hydrocarbonée, désulfurée ou non, par un composé oxydant choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et minéraux et les peracides organiques ou minéraux, éventuellement en présence d'un catalyseur métallique.

5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,01% en poids d'au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé.

6 - Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une étape de formation et/ou de dépôt de composés sulfonés et/ou sulfoxydés en surface d'un catalyseur métallique, comprenant un support d'oxydes réfractaires et au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII sous forme oxydée.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on introduit dans un réacteur contenant le catalyseur métallique un fluide organique contenant au moins un composé benzothiophénique et un composé oxydant du groupe constitué par les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, à partir de la température ambiante et à pression atmosphérique, et l'on récupère ensuite le catalyseur supportant les composés sulfoxydés et /ou sulfonés formés.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le fluide organique est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphthéniques et les solvants des composés benzothiophéniques et des coupes hydrocarbonées résultant du raffinage de pétroles bruts.

9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que le fluide organique est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum allant de 40 à 560°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à pratiquer une désulfuration oxydante d'une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum variant de 40 à 560°C, en présence du catalyseur métallique.

11 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est neuf ou régénéré.

13 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que la préparation du catalyseur d'hydrotraitement est effectuée in situ dans le réacteur d'hydrotraitement ou ex situ.

14 - Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, dans un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures après sulfuration in situ ou ex situ de ce catalyseur par au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures et autres composés sulfurants ou par la charge à hydrotraitée.

15 - Procédé de purification jusqu'à moins de 10 ppm de soufre d'une charge hydrocarbonée soufrée, azotée et/ou aromatique, comprenant une première étape d'hydrotraitement de la charge hydrocarbonée en présence du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, après sulfuration de ce catalyseur, et une deuxième étape de désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée.

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la désulfuration oxydante est effectuée en présence d'un catalyseur métallique à base d'oxydes réfractaires supportant au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII et d'un oxydant choisi parmi les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, le peroxyde d'hydrogène et le terbutylhydroperoxyde étant préférés.

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur métallique modifié obtenu en fin de cycle de désulfuration oxydante est utilisé comme catalyseur d'hydrotraitement, après sulfuration ex situ ou in situ dans le réacteur d'hydrotraitement.

18 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un même réacteur ou dans au moins deux réacteurs distincts.

19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que les deux réacteurs distincts fonctionnent alternativement en hydrotraitement et en désulfuration oxydante, chacun effectuant un traitement différent.

20 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'un des réacteurs fonctionne toujours en

hydrotraitement et l'autre toujours en désulfuration oxydante.

21 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée est une charge hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum compris entre 40 à 560°C.

)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000071

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G45/08 B01J31/02 B01J31/34 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10G B01J | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 3 945 914 A (YOO JIN SUN ET AL) 23 March 1976 (1976-03-23) column 1, line 64 - column 2, line 63 column 6, line 55 - column 9, line 3; claims 1,6,7,9 ----- | 1-13 |
| X | FR 2 818 990 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 5 July 2002 (2002-07-05) page 1 - page 7; claims 1,6-8 ----- | 1-13 |
| A | US 5 454 933 A (SAVAGE DAVID W ET AL) 3 October 1995 (1995-10-03) the whole document ----- | 1-21 |
| A | US 5 958 224 A (DUPRE GERALD DENNIS ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) the whole document ----- | 1-13 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">2 June 2004</div> | | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">09/06/2004</div> |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Deurinck, P</div> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000071

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3945914 | A | 23-03-1976 | CA 1060371 A1 | 14-08-1979 |
| FR 2818990 | A | 05-07-2002 | FR 2818990 A1 | 05-07-2002 |
| | | | EP 1346009 A1 | 24-09-2003 |
| | | | WO 02053683 A1 | 11-07-2002 |
| US 5454933 | A | 03-10-1995 | NONE | |
| US 5958224 | A | 28-09-1999 | AT 220095 T | 15-07-2002 |
| | | | AU 5114099 A | 06-03-2000 |
| | | | CA 2338625 A1 | 24-02-2000 |
| | | | DE 69902047 D1 | 08-08-2002 |
| | | | DE 69902047 T2 | 14-11-2002 |
| | | | DK 1109878 T3 | 22-07-2002 |
| | | | EP 1109878 A1 | 27-06-2001 |
| | | | ES 2177305 T3 | 01-12-2002 |
| | | | JP 2002522624 T | 23-07-2002 |
| | | | NO 20010648 A | 07-02-2001 |
| | | | WO 0009630 A1 | 24-02-2000 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000071

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10G45/08 B01J31/02 B01J31/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | US 3 945 914 A (YOO JIN SUN ET AL) 23 mars 1976 (1976-03-23) colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 63 colonne 6, ligne 55 - colonne 9, ligne 3; revendications 1,6,7,9 | 1-13 |
| X | FR 2 818 990 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 5 juillet 2002 (2002-07-05) page 1 - page 7; revendications 1,6-8 | 1-13 |
| A | US 5 454 933 A (SAVAGE DAVID W ET AL) 3 octobre 1995 (1995-10-03) le document en entier | 1-21 |
| A | US 5 958 224 A (DUPRE GERALD DENNIS ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) le document en entier | 1-13 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000071

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| US 3945914 | A | 23-03-1976 | CA 1060371 A1 | 14-08-1979 |
| FR 2818990 | A | 05-07-2002 | FR 2818990 A1 | 05-07-2002 |
| | | | EP 1346009 A1 | 24-09-2003 |
| | | | WO 02053683 A1 | 11-07-2002 |
| US 5454933 | A | 03-10-1995 | AUCUN | |
| US 5958224 | A | 28-09-1999 | AT 220095 T | 15-07-2002 |
| | | | AU 5114099 A | 06-03-2000 |
| | | | CA 2338625 A1 | 24-02-2000 |
| | | | DE 69902047 D1 | 08-08-2002 |
| | | | DE 69902047 T2 | 14-11-2002 |
| | | | DK 1109878 T3 | 22-07-2002 |
| | | | EP 1109878 A1 | 27-06-2001 |
| | | | ES 2177305 T3 | 01-12-2002 |
| | | | JP 2002522624 T | 23-07-2002 |
| | | | NO 20010648 A | 07-02-2001 |
| | | | WO 0009630 A1 | 24-02-2000 |